

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-227425

(43)Date of publication of application : 10.09.1990

(51)Int. Cl.

C08G 61/12

(21)Application number : 01-047530

(71)Applicant : YOSHINO KATSUMI
IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 28.02.1989

(72)Inventor : YOSHINO KATSUMI
FUKUDA MASAHIKO

(54) CONJUGATED POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject polymer, having molecules capable of solely exhibiting a liquid crystal phase as side chain, capable of imparting high electric conductivity by doping and useful as an electronic and optical functional element, separation membrane, etc.

CONSTITUTION: The objective polymer obtained by using a polymer (heterocyclic 5-membered ring polymer), prepared by carrying out oxidative polymerization of a substituted aromatic compound (preferably 3-substituted thiophene) and having conjugated double bond as a backbone chain and binding liquid crystal molecules capable of solely exhibiting a liquid crystal phase as substituent groups to side chain with an alkyl chain, ether chain, etc., having a suitable length as a spacer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A) 平2-227425

⑫ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)9月10日

C 08 G 81/12

NLJ

8215-4J

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全3頁)

⑭ 発明の名称 共役系重合体

⑮ 特 願 平1-47530

⑯ 出 願 平1(1989)2月28日

⑰ 発 明 者	吉 野 勝 美	大阪府岸和田市尾生町166-3
⑱ 発 明 者	福 田 雅 彦	大阪府大阪市東淀川区菅原6-1-8-402
⑲ 出 願 人	吉 野 勝 美	大阪府岸和田市尾生町166-3
⑳ 出 願 人	出光興産株式会社	東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
㉑ 代 理 人	弁理士 久保田 藤郎	

明 細 書

1. 発明の名称

共役系重合体

2. 特許請求の範囲

- (1) それ単独で液晶相を示す分子を側鎖として有する~~導電性~~共役系重合体。
- (2) ~~導電性~~共役系重合体の主鎖が複素五員環の重合体である請求項1記載の~~導電性~~共役系重合体。
- (3) 複素五員環がチオフェン環である請求項2記載の~~導電性~~共役系重合体。
- (4) ~~導電性~~共役系重合体の側鎖が強誘電性液晶分子である請求項1記載の~~導電性~~共役系重合体。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は液晶性~~分子~~分子を側鎖として有する~~導電性~~共役系重合体に関する。本発明の共役系重合体は電子・光機能素子、分子膜、光学分割膜等と

して使用できる。

〔従来の技術〕

ポリアセチレン、ポリチオフェン、ポリピロール等の主鎖が共役系から成る高分子は~~導電性重合体~~ドーピングすることにより超导体-金属の間で導電率が変化し、種々の用途への利用が期待できる。特に、これらの~~導電性重合体~~に側鎖を導入すると、高分子の性質が変化する。例えば、ポリチオフェンの3の位置に長鎖アルキル基を導入すると、可溶化、熔融化することが明らかとなっている(吉野勝美ら、導電性高分子の基礎と応用(アイビーシー、1988))。また、ポリチオフェンの3の位置にエタンスルフォネート基、ブタンスルフォネート基等の導入が試みられた例もある。

〔発明が解決しようとする課題〕

~~導電性~~共役系重合体を導入する側鎖の性質により、得られる~~導電性~~高分子の性質は変化する。で、どのような側鎖を導入するかは機能応用という面から極めて重要である。しかしながら、従来

特開平2-227425 (2)

に該共役系重合体に導入された分子種は少ない。

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、導電性高分子の強度制御の向上を期すべく検討を重ねた結果、導電性高分子の側鎖にそれぞれ単独で液晶相を示す物質を導入することによって課題を解決できることを見出し、本発明を完成した。すなわち本発明者らは、あらかじめ共役分子モノマーに、それぞれ単独で液晶相を示す分子を結合せしめ、化学的或いは電気化学的方法で共役分子を重合せしめて液晶性分子を側鎖に有する共役系重合体を作成することに成功し、本発明に到達した。

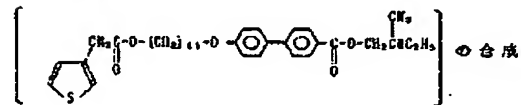
本発明は、それぞれ単独で液晶相を示す分子を側鎖として有する導電性共役系重合体に関する。

本発明において、共役系重合体は主鎖が共役二重結合を有する重合体であり、適々の置換芳香族化合物を酸化重合することにより得られる。具体的には、置換ピロール、置換チオフェン、置換ベンゼン、置換アニリンなどの多くの芳香族化合物がモノマーとして用いられるが、特に好ましくは

明する。

実施例1

1-(1) 4'- (11'-チオフェンアセトキシウンデシロキシ) ビフェニル-4-カルボン酸 2-メチルブチルエステル



チオフェン酢酸 5.0 g を過剰量の塩化チオニルにて塩化物とし、これと 11-ブロムウンデカノール 6.4 g とトルエン中に 5 時間還流することにより反応させてチオフェン酢酸-11-ブロムウンデカノイルエステル 7.9 g (I) を得た。

4'-ヒドロキシフェニル-4-安息香酸 3.0 g、(-)-2-メチルブタノール 3.9 g および濃硫酸 0.5 ml を 30 分間還流した後、トルエン 100 ml を加え、ディーンスターク製還流冷却器を付け、8 時間還流してエステル反応を完了させた。ヘキサンより再結晶して 4'-ヒドロキシフェ

ニル-4-安息香酸 2-メチルブチルエステル

3-置換チオフェンが用いられる。
置換基として側鎖に導入される液晶性分子としては、メタチック性、スメクチック性等様々なものが可能であるが、特に液晶性液晶分子が好ましく用いられる。さらに、この液晶性分子の共役分子への結合には、好ましくは適当な長さのアルキル鎖、エステル鎖、エーテル鎖等がスパーサーとして用いられる。

この液晶性分子を側鎖として導入することによって、同種液晶マトリックスの中に分散、配向を制御しながら前記モノマーを重合することができる。すなわち、分子を反応場により制御しながら重合することにより、望みのコンフォーメーション、分子配向の共役系重合体が合成できる。さらに、液晶性、強誘電性液晶性、光学活性等を有する液晶性重合体とすると共に、ドーパント分子に選択性を与えることが可能となり、分子の分離、選別、選択吸着等が可能となる。

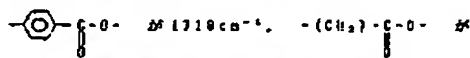
【実施例】

以下に実施例を示して本発明をさらに詳しく説

明する。
実施例1

化合物 (I) 2.3 g と化合物 (II) 2.0 g および炭酸カリウム 0.97 g とを 3-ペンタノン 150 ml 中で 48 時間還流して得た生成物をヘキサンより再結晶して 3.2 g の目的物 (III) を得た。

この目的物 (III) の構造は $^1\text{H-NMR}$ スペクトル、赤外スペクトル、元素分析等により確認された。すなわち、赤外スペクトルでは $\nu_{\text{C=O}}$ として



1718 cm^{-1} に認められ、上記構造と一致した。この物質の融点は 54~55°C、比重量度 $[\alpha]_D^{25}$ = +2.5 (クロロホルム溶液) である。

1-(2) 4'- (11'-チオフェンアセトキシウンデシロキシ) ビフェニル-4-カルボン酸 2-メチルブチルエステルの重合

●電気化学的方法

上記モノマー (III) 800 mg とテトラフルオロチム (LiBF₄) 200 mg をベンゾニトリル 20 ml に溶か

特開平2-227425 (3)

し、電解重合液を調製した。この溶液に陰極としてNi板、陽極としてネサガラスを取りつけ、電圧7Vで電解重合を行う(80°C/cm²)と、陽極に厚さ約0.1μmの黒紫色のフィルムが生成した。次いで、脱ドーピングを行うと、黄色に変化した。再びドーピングすると、元の色に戻り、通常の導電性高分子と同様に可逆的なドーピング、脱ドーピングを繰り返した。

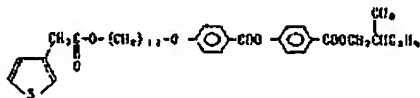
生成物の構造は¹H-NMR、赤外等のスペクトルスコピーおよび元素分析で確認された。赤外スペクトルのカルボニル吸収帯は高分子化によりブロード化し、中心は1700cm⁻¹であった。

作成直後の0.1μmがドーピングされているフィルムの導電率を四端子法で測定したところ、0.1 S/cmであった。

●化学的方法

上記モノマー(III) 2.0gと塩化銅2枚2.3gとモクロロホルム中窒素中で24時間かくはんした。その後、メタノールにて再沈して重合物0.1gを得た。

ルブチルエステル



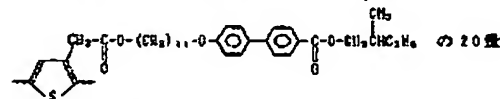
を用いて実施例1と同様に重合を行った。得られた重合体は実施例1の重合体と同様に可逆的なドーピング、脱ドーピングに伴う色変化が認められ、四端子法での測定で作成直後の導電率が0.1 S/cmを示した。また、液晶電性液晶に溶入することが可能で導電率の異常が認められた。

【発明の効果】

本発明の共役系重合体は特定の偏極性の導入により人為的にその物性を制御することが可能となり、液晶性分子を例として有する共役系重合体はドーピングにより高い導電性が付与でき、電子・光機能素子、分組膜、光学分割膜等として有用である。

特許出願人 吉 野 勝 美
同 出 発 産 業 株 式 会 社
代 理 人 弁 理 士 久 保 田 輝 郎

得られた生成物はDMF、DMSO等の極性溶媒に可溶であった。また、GPCによる分子量測定の結果、この重合体の重量平均分子量 \overline{M}_w は11,400であった。この重合体は構成単位



体を中心とする高分子であることが認められた。

1-(3) 上記重合体は液晶電性液晶に溶入することができた。

1-(4) 上記フィルムにて旋光性および円偏光二色性が確認された。

1-(5) 上記フィルムの導電率の温度変化を測定したところ、10°C〜90°C付近で導電率異常が認められ、液晶相の出現が示唆された。

実施例2

実施例1において、化合物(III)の代わりに4'-(11'-テオフィンアセトキシウンデシロキシ)フェニルベンゾエート-4-カルボン酸2-メチ